

OPERAÇÃO SEQUENCIAL DE UM SISTEMA BATCH PARA BIOSORÇÃO E MINERALIZAÇÃO ANAERÓBIA DE EFLUENTES DE LACTICÍNIOS

A.J. Cavaleiro¹ e M.M. Alves²

¹ CERNAS, Dpt. Biologia e Ecologia, Escola Superior Agrária de Coimbra, Bencanta, 3040-316 Coimbra, Portugal, acavaleiro@esac.pt

² Centro de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal, madalena.alves@deb.uminho.pt

Resumo Um efluente lácteo real enriquecido em gordura foi mineralizado a metano num processo em reactor fechado. Realizaram-se três ciclos de adição/degradação, tendo-se monitorizado em cada ciclo a CQO solúvel, os AGV e a produção de metano em diferentes intervalos de tempo. O consórcio anaeróbio tinha sido previamente aclimatado a ácido oleico. A eficiência de remoção da CQO solúvel aumentou ao longo da operação, os AGV totais diminuíram sucessivamente e a produção cumulativa de metano aumentou significativamente do primeiro para o terceiro ciclo. Estes resultados vêm confirmar que a chave para a degradação de efluentes com elevado conteúdo em lípidos reside na sequenciação das fases de acumulação na biomassa e degradação.

Palavras-chave efluente de lacticínios; operação sequencial; biometanização

Introdução

Os lípidos são macromoléculas particularmente interessantes do ponto de vista dos processos de digestão anaeróbia, devido ao seu elevado valor teórico de produção de metano. Nestes sistemas, a hidrólise dos lípidos em Ácidos Gordos de Cadeia Longa (AGCL) decorre facilmente, sendo estes posteriormente convertidos em acetato e hidrogénio através do mecanismo de β -oxidação.

No entanto, a operação em contínuo de digestores anaeróbios de alta carga tem-se revelado insatisfatória quando o efluente é rico em lípidos, devido à acumulação dos AGCL na biomassa, induzindo a sua flutuação e saída do reactor (Hanaki *et al.*, 1981, Rinzema *et al.*, 1994, Hwu *et al.*, 1998). Além disso, a estes compostos estão associados factores de toxicidade aguda, relacionados com a sua adsorção à parede celular das bactérias, afectando as funções de transporte e protecção da mesma (Demeyer e Henderickx, 1967; Galbraith e Miller, 1973, Rinzema *et al.*, 1994). Este efeito tóxico agudo foi referido por Rinzema *et al.* (1994) como sendo bactericida. Também Angelidaki e Ahring (1992) referiram um efeito tóxico permanente dos AGCL sobre o consórcio metanogénico.

Contudo, Pereira *et al.* (2002) observaram que o consórcio anaeróbio permanecia activo após acumulação de elevadas concentrações de AGCL, até 5000 mg CQO-AGCL/g SSV, e que as bactérias anaeróbias eram capazes de mineralizar eficientemente os AGCL acumulados (que se

encontravam principalmente associados à biomassa), mesmo quando as medições de actividade metanogénica indicavam uma inibição aguda. Estes autores verificaram também que, quando alimentado com ácido oleico, o consórcio anaeróbio acumulava ácidos gordos de cadeia longa (mais de 80% sendo ácido palmítico), cuja mineralização a metano era inibida pela presença de ácido oleico. Suprimindo o contacto com este ácido conseguia-se a mineralização a metano do ácido palmítico acumulado. Assim, Pereira *et al.* (2002) sugerem que a chave para a degradação de efluentes com elevado conteúdo em lípidos reside na sequenciação das fases de adsorção/acumulação e degradação durante o processo de tratamento.

Neste trabalho aplicou-se o princípio de uma operação em reactor fechado sequencial à biometanização de um efluente de uma indústria de lacticínios, enriquecido em gordura.

Métodos

Para a realização dos ensaios em batch prepararam-se três séries de frascos de 70 mL. Cada ponto de amostragem foi obtido sacrificando dois frascos, a diferentes intervalos de tempo, e analisando o seu conteúdo em Carência Química de Oxigénio (CQO) solúvel e Ácidos Gordos Voláteis (AGV). Em paralelo registou-se a produção de biogás, monitorizada em dois frascos preparados para o efeito em cada ciclo. Os frascos foram incubados a 37 °C e 150 rpm, em condições anaeróbias estritas.

O inóculo consistiu em grânulos anaeróbios desfeitos previamente aclimatados a ácido oleico (3 g Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)/L) e o substrato foi preparado misturando nata e um efluente real de uma indústria de lacticínios. A emulsão assim resultante continha uma CQO total de 3600 mg/L (1,2 g CQO/g SSV), representando a fracção de nata 83,3 % da CQO total. A razão inicial de gordura (sob a forma de CQO) por unidade de SSV a aplicar foi definida com base no valor óptimo de carga específica de AGCL previamente determinado por Pereira *et al.* (2004).

A CQO e os SSV foram analisados segundo o descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1995). Os AGV foram determinados por Cromatografia Líquida de Alta Performance (Jasco, Japão), usando uma coluna Chrompack (6.5 x 30 mm) e ácido sulfúrico (0.01 N) como fase móvel, a um caudal de 0.7 ml/min. A coluna foi operada a 40 °C e a detecção foi feita espectrofotometricamente, a um comprimento de onda de 210 nm. A produção de biogás foi monitorizada através da medição da pressão desenvolvida nos frascos, usando um transdutor de pressão (Colleran *et al.*, 1992). O conteúdo em metano do biogás foi analisado periodicamente por cromatografia gasosa (Pye Unicam GCD, Cambridge, Inglaterra), usando uma coluna Chrompack Haysep Q (80-100 mesh). N₂ foi usado como gás de arraste (30 ml/min) e as temperaturas do injector, coluna e detector de ionização de chama foram, respectivamente, 120, 40 e 130 °C.

Resultados e Discussão

No final de cada ciclo, a eficiência de remoção da CQO solúvel apresentou sempre valores superiores a 90% e melhorou ligeiramente em cada novo ciclo (figura 1). Contudo, no primeiro ciclo grande parte da CQO parece não ter sido mineralizada, acumulando-se provavelmente na biomassa através de mecanismos de adsorção, precipitação ou encapsulação. Já no segundo e terceiro ciclos a produção cumulativa máxima de metano apresenta-se mais consistente com o valor inicial de CQO alimentado, sugerindo uma mineralização eficiente do substrato (figura 2).

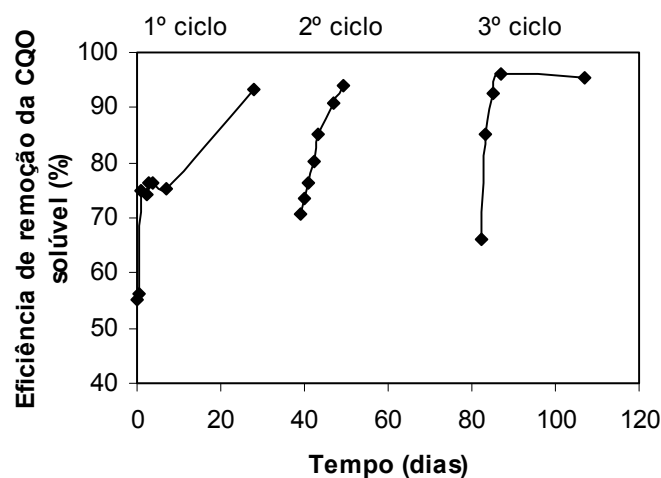


Figura 1 - Evolução ao longo do tempo da eficiência de remoção da CQO solúvel, nos três ciclos sucessivos.

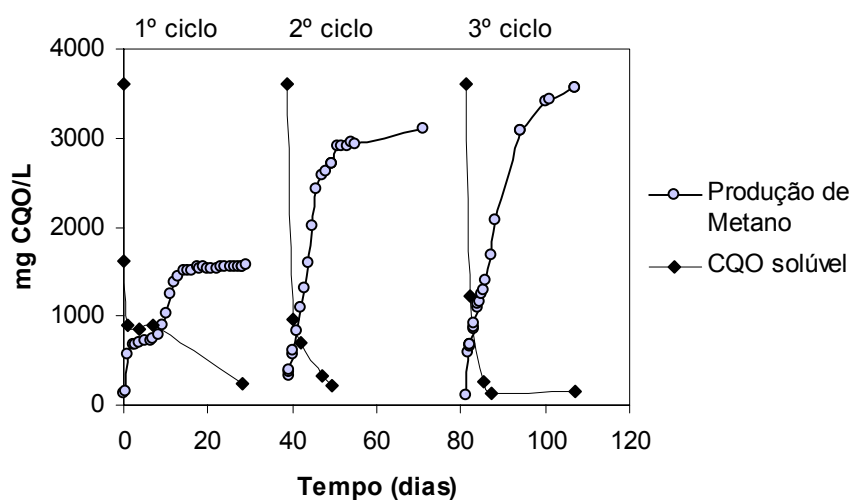


Figura 2 - Evolução ao longo do tempo da produção de metano e CQO solúvel, nos três ciclos sucessivos.

Os valores de AGV diminuíram significativamente em cada nova alimentação (figura 3). Verificou-se uma acumulação de ácido acético no primeiro ciclo, surgindo em concentrações superiores a 600 mg CQO/L; no entanto, no segundo e terceiro ciclos foram determinados valores significativamente inferiores para este AGV.

A produção cumulativa de metano, que exibiu um comportamento diáuxico no primeiro ciclo mas não nos seguintes, aumentou em cada novo ciclo (tabela 1 e figura 2).

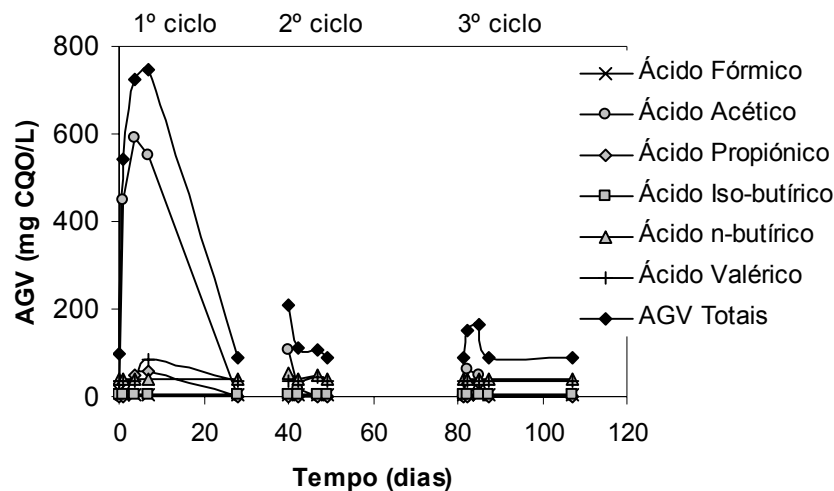


Figura 3 - Evolução ao longo do tempo dos AGV, nos três ciclos sucessivos.

Tabela 1 – Produção cumulativa máxima de metano ao longo dos três ciclos sucessivos.

Ciclo	Produção cumulativa máxima de metano (mL CH ₄ @PTN/g SSV)
1º	131,5 ± 10,6
2º	265,0 ± 2,5
3º	312,4 ± 24,6

Na figura 4 encontram-se representadas as frações de CQO adsorvida (ou precipitada/encapsulada) e mineralizada a metano. Ao longo do 1º ciclo, a percentagem de CQO acumulada na biomassa foi aproximadamente constante e próximo dos 50%. Nos ciclos seguintes a fração de CQO acumulada foi decrescendo ao longo do tempo, em simultâneo com a correspondente mineralização.

Conclusões

A operação sequencial de um sistema fechado ao longo de três ciclos permitiu avaliar a aplicabilidade de um processo sequencial à mineralização de um efluente de uma indústria de laticínios, enriquecido em gordura. A produção cumulativa de metano aumentou em cada novo ciclo e os níveis de AGV diminuíram significativamente. Estes resultados vêm confirmar a sugestão de Pereira *et al.* (2002) de que a chave para a degradação de efluentes com elevado conteúdo em lípidos reside na sequenciação das fases de adsorção e degradação.

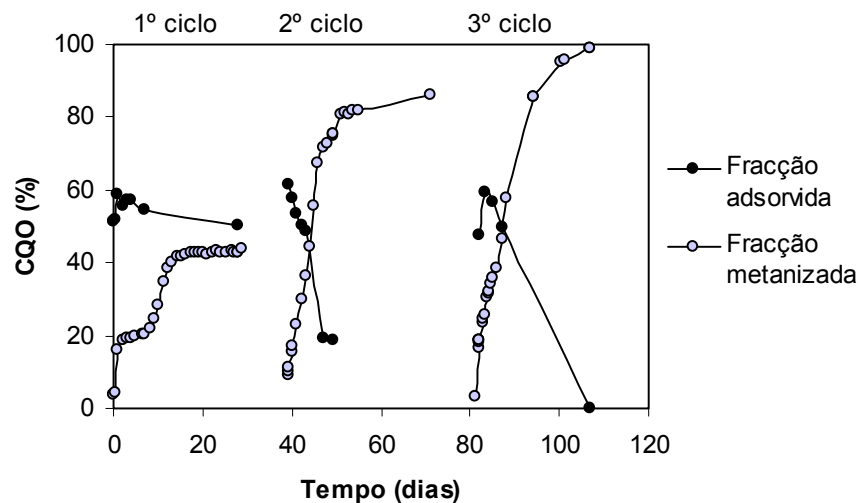


Figura 4 - Evolução ao longo do tempo da fração de CQO adsorvida (ou precipitada/encapsulada) e mineralizada, nos três ciclos sequenciais.

Agradecimentos

Agradeço a colaboração de Lúcia Neves, Diana Sousa e Alcina Pereira durante o trabalho experimental.

Referências

- APHA, AWWA, WPCF (1995) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19ª ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Angelidaki, I. and Ahring, B. K. (1992) Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. Appl. Microbiol. Biotechnol. 37:808-812
- Colleran, E., Concannon, F., Golden, T., Geoghegan, F., Crumlish, B., Killilea, E., Henry, M., Coates, J. (1992): Use of methanogenic activity tests to characterize anaerobic sludges, screen for anaerobic biodegradability and determine toxicity thresholds against individual anaerobic trophic groups and species. Wat. Sci. Tech., 25(7), 31-40.
- Demeyer, D. I., Henderickx, H. K. (1967): The effect of C₁₈ unsaturated fatty acids on methane production *in vitro* by mixed rumen bacteria. Biochim. Biophys. Acta, 137, 484-497.
- Galbraith, H., Miller, T. B. (1973): Physicochemical effects of long chain fatty acids on bacterial cells and their protoplasts. Journal of Applied Bacteriology, 36, 647-658.
- Hanaki, K., Matsuo, T., Nagase, M. (1981): Mechanism of inhibition caused by long-chain fatty acids in anaerobic digestion process. Biotechnol Bioeng., 23, 1591-1610.
- Hwu, C.-S. (1997): Enhancing anaerobic treatment of wastewaters containing oleic acid. Ph.D. Thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.
- Pereira, M. A., Pires, O. C., Mota, M., Alves, M. M. (2002): Anaerobic degradation of oleic acid by suspended and granular sludge: identification of palmitate as a key intermediate. Wat. Sci. Tech., 45, 139-144.

- Pereira, M.A., Sousa, D.Z., Mota, M., Alves, M.M. (2004): Mineralization of LCFA associated to anaerobic sludge: kinetics, transport limitations, enhancement of methanogenic activity and effect of VFA. *Biotechnol Bioeng.* (em impressão).
- Rinzema, A., Boone, M., Van Knippenberg, K., Lettinga, G. (1994): Bactericidal effect of long chain fatty acids in anaerobic digestion. *Wat Environ. Res.*, 66(1), 40-49.